

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開2002-69288

(P2002-69288A)

(43)公開日 平成14年3月8日 (2002.3.8)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 L 71/02  
33/06  
101/00

識別記号

F I

C 0 8 L 71/02  
33/06  
101/00

テーマコード<sup>\*</sup>(参考)

4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L. (全 22 頁)

(21)出願番号

特願2000-256107(P2000-256107)

(22)出願日

平成12年8月25日 (2000.8.25)

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(71)出願人 390005935

旭硝子ウレタン株式会社

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田25番地

(72)発明者 鶴岡 薫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74)代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 硬化物が厚膜、薄膜のいずれであっても、クラックや白化等の発生を長期間に亘ってより確実に防止することが可能な硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】 一般式(1)の基を有するオキシアルキレン重合体(A)と、

$-S_i X_a R^{1(3-a)} \dots \quad (1)$

〔式中、R<sup>1</sup>は1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1~3。〕(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体(B)と、平均分子量が1000以上の高分子可塑剤(C)とを含む硬化性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体(A)と、  
 $-S_i X_a R^1_{(3-a)} \cdots \cdots (1)$

[式中、 $R^1$ は置換基を有していてもよい炭素数1～2の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1～3の整数をそれぞれ示す。ただし、 $R^1$ が複数個存在するときは、 $R^1$ はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、また、Xが複数個存在するときは、Xはそれぞれ同一でも異なっていてもよい。]

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体(B)と、平均分子量が1000以上の高分子可塑剤(C)と、を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 前記高分子可塑剤(C)の少なくとも一部が、前記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有しないオキシアルキレン重合体であることを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 前記高分子可塑剤(C)が、25℃において5Pa・s以下の粘度を有することを特徴とする請求項1または2記載の硬化性組成物。

【請求項4】 前記オキシアルキレン重合体(A)が、25℃において20Pa・s以下の粘度を有することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項5】 前記重合体(B)が、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位として、アルキル基の炭素数が1～8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位と、アルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位とを含む重合体であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項6】 前記重合体(B)が、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体であって、上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する重合体であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬化性組成物に関し、より詳しくは、シーラントや接着剤等の主成分として好適な湿分硬化型の硬化性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】アルコキシシリル基等の反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体は、(以下、硬化型オキシアルキレン重合体という)は、空気中の湿分により室温でも硬化可能であり、硬化後はゴム弾性を有する硬化物が得られ、様々な被着体に対する接着性にも優れているために、シーラント、接着剤、被覆・密封用組成物の主剤等として広く用いられている。

## 【0003】近年、このような硬化型オキシアルキレン

重合体に(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体等の不飽和基含有単量体の重合体を混合したり、硬化型オキシアルキレン重合体の存在下前記不飽和基含有単量体を重合する等の方法により、硬化型オキシアルキレン重合体を変性する試みがなされている。このような試みは、例えば、特開昭59-78223号公報、特開昭59-122541号公報、特開昭60-31556号公報、特開昭63-112642号公報、特開平1-275648号公報、特開平6-172631号公報、国際10公開公報98/47937号等に開示されており、上記変性により力学的特性、耐候性、塗料密着性等を改善することが可能であると報告されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者らは、上記公報に開示された、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体等の不飽和基含有単量体の重合体で変性された硬化型オキシアルキレン重合体(以下、アクリル重合体変性硬化型オキシアルキレン重合体という)は、より過酷な条件に晒された場合における耐候性の点において未だ充分なものではないことを見出した。すなわち、屋外暴露により風雨や太陽光等に晒されるような条件においては、暴露期間が長期に亘ると硬化物にクラックや白化が生じ、特に、硬化物の膜厚が薄くなることによってそれらの発生が顕著となることを見出した。

【0005】本発明は、上記従来技術の問題点を鑑みてなされたものであり、硬化物が厚膜、薄膜のいずれであっても、クラックや白化等の発生を長期間に亘ってより確実に防止することが可能な硬化性組成物を提供することを目的とする。

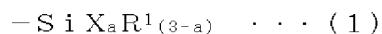
## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、アクリル重合体変性硬化型オキシアルキレン重合体に対して、一般に高分子可塑剤として知られている化合物であって特定分子量以上のものを添加することにより、硬化物が厚膜、薄膜のいずれであっても、クラックや白化等の発生を長期間に亘ってより確実に防止することが可能な硬化性組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0007】アクリル重合体による変性が施されていない硬化型オキシアルキレン重合体に高分子可塑剤を添加することは、例えば、特開平1-171683号公報、特開平1-279958号公報、特開平5-287189号公報、特開平5-339490号公報、特開平7-113049号公報、特開平9-194735号公報、特開平10-60253号公報に開示されているように公知の技術である。しかしながら、上記公報に開示の組成においては、高分子可塑剤の添加により得られる効果は、可塑化効果の他は、耐汚染性、貯蔵安定性、塗料乾燥性の向上等に限られたものであった。

【0008】これに対して、本発明者らは、高分子可塑剤が、アクリル重合体変性硬化型オキシアルキレン重合体との組み合わせにおいて、長期間に亘る耐候性向上という従来全く知られていないかった効果を奏することを見出したものである。そして、その耐候性向上は、高分子可塑剤未添加のアクリル重合体変性硬化型オキシアルキレン重合体の耐候性を遙かに凌ぐ、長期間に亘るものであることを見出したものである。

【0009】すなわち、本発明の硬化性組成物は、下記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体(A)と、



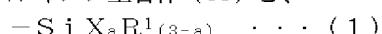
[式中、R<sup>1</sup>は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1～3の整数をそれぞれ示す。ただし、R<sup>1</sup>が複数個存在するときは、R<sup>1</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、また、Xが複数個存在するときは、Xはそれぞれ同一でも異なっていてもよい。] (メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体(B)と、平均分子量が1000以上の高分子可塑剤(C)と、を含むことを特徴とする。

【0010】本発明においては、前記高分子可塑剤(C)の少なくとも一部が、前記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有しないオキシアルキレン重合体であることが好ましい。また、前記高分子可塑剤(C)が、25℃において5Pa・s以下の粘度を有することが好ましく、前記オキシアルキレン重合体(A)が、25℃において20Pa・s以下の粘度を有することが好ましい。

【0011】本発明においては、さらに、前記重合体(B)が、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位として、アルキル基の炭素数が1～8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位と、アルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位とを含む重合体であることが好ましい。また、前記重合体(B)が、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体であって、上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する重合体であることが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の硬化性組成物は、下記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体(A)と、



[式中、R<sup>1</sup>は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1～3の整数をそれぞれ示す。ただし、R<sup>1</sup>が複数個存在するときは、R<sup>1</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、また、Xが複数個存在するときは、Xはそれぞれ同一でも異なっていてもよい。] (メタ)アクリル酸

アルキルエステル単量体単位を含む重合体(B)と、平均分子量が1000以上の高分子可塑剤(C)とを含むものである。

【0013】先ず、本発明におけるオキシアルキレン重合体(A)について説明する。本発明におけるオキシアルキレン重合体(A)は、水酸基または加水分解性基を備えた上記反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体である。本発明において、加水分解性基とは加水分解反応を受けて水酸基を生じうる基を意味する。したがって、加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、アミノ基、ケトキシメート基、アミノオキシ基、カルバモイル基、メルカブト基を挙げることができる。

【0014】上記ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましく、アルコキシ基としては炭素数1～6のアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基の炭素数は1～4であることがより好ましく、このような基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が挙げられる。アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基が挙げられ、アルケニルオキシ基としては、例えば、プロペノキシ基が挙げられる。アミノ基としては、N-置換アミノ基が好ましく、N、N-ジメチルアミノ基等のようなN、N-ジアルキルアミノ基がより好ましい。カルバモイル基としては、N-メチルカルバモイル基等のようなN-置換カルバモイル基が好ましい。ケトキシメート基としては、例えば、アセトキシメート基、ジメチルケトキシメート基が挙げられる。

【0015】本発明においては、反応性ケイ素基はオキシアルキレン重合体の架橋に用いられるために、反応性ケイ素基中の加水分解性基の反応性は穏やかであることが好ましく、また、加水分解反応の結果脱離する分子は、オキシアルキレン重合体分子に閉じ込められることなく空気中へ拡散可能な、揮発性の低分子であることが好ましい。このような観点から、本発明においては、加水分解性基はアルコキシ基であることが好ましく、メトキシ基が最も好ましい。

【0016】反応性ケイ素基は以上説明した加水分解性基または水酸基を1～3個有しており、これらの基の総数が1または2個である場合は、反応性ケイ素基におけるケイ素原子には2または1個のR<sup>1</sup>が結合している。

このR<sup>1</sup>は炭素数1～20の1価の有機基であり、当該有機基は置換基を有していても有していないなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。本発明において、R<sup>1</sup>の炭素数が20を超す場合は、反応性ケイ素基に嵩高い有機基が存在することになるため、上記説明した反応性ケイ素基中の加水分解性基または水酸基の反応性が不充分となる。本発明においては、R<sup>1</sup>の炭素数は1～16であることが好ましく、1～8であることがより好ましい。

【0017】R<sup>1</sup>が置換基を有しない1価の有機基であ

る場合、その構造は特に制限されず、直鎖状、分岐状、環状のいずれの構造を有していてもよい。このような有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基が挙げられる。アルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、このようなアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。また、R<sup>1</sup>が置換基を有する1価の有機基である場合、当該置換基の種類は特に制限されない。

【0018】反応性ケイ素基において、Xで表される基または有機基R<sup>1</sup>が複数存在する場合は、それらはそれぞれ同一でも異なっていてもよい。また、オキシアルキレン重合体の架橋を促進させるという観点から、Xの個数(一般式(1)におけるa)は2または3であることが好ましい。また、上記のようにR<sup>1</sup>としては嵩高くない基が好ましく、加水分解性基としてはメトキシ基が好ましいことから、本発明においては、反応性ケイ素基として、メチルジメトキシシリル基、トリメトキシシリル基が特に好ましい。

【0019】本発明におけるオキシアルキレン重合体(A)は、オキシアルキレン重合体の分子中に、以上説明した一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するものである。ここで、オキシアルキレン重合体一分子当たりの反応性ケイ素基の数や、オキシアルキレン重合体における反応性ケイ素基の結合部位は特に制限されない。すなわち、オキシアルキレン重合体(A)は一分子当たり上記反応性ケイ素基を1以上有していればよく、その存在部位は、オキシアルキレン重合体の末端、側鎖、または末端と側鎖の両方であってもよい。

【0020】また、反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体は繰り返し単位としてオキシアルキレンを有する重合体であればよく、オキシアルキレンは1種のみからなるものであっても、2種以上からなるものであってもよい。特に、繰り返し単位が2種以上のオキシアルキレンからなる場合は、それぞれのオキシアルキレンがランダムに連結してオキシアルキレンのランダム重合体を形成していても、同一種類のオキシアルキレンがブロック状にまとまって連結してブロック共重合体を形成していてもよい。

【0021】さらに、オキシアルキレン重合体は、繰り返し単位としてのオキシアルキレン以外の化学構造を分子中に有していてもよい。後述するように、オキシアルキレン重合体は開始剤（イニシエーター）に環状エーテルを反応させて合成することが一般的であるから、開始剤由来の官能基を分子中に有していてもよい。また、後述するように、オキシアルキレン重合体は含有する水酸基を他の官能基と反応させて高分子量化するがあるために、水酸基と他の官能基が反応して生じた結合（例えば、ウレタン結合等）を分子中に有していてもよい。

### 【0022】本発明におけるオキシアルキレン重合体

(A) は、官能基を有するオキシアルキレン重合体を原料とし、その官能基の一部または全部と、一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する化合物とを反応させることにより得られるものであることが好ましい。この場合において、一般式(1)で表される反応性ケイ素基は、2価の有機基を介してオキシアルキレン重合体と結合することが好ましい。2価の有機基を介してオキシアルキレン重合体に結合する場合は、反応性ケイ素基は下記一般式(2)で表す構造となる。

$$10 = R^0 - S \cdot i \cdot X_a \cdot R^1 (3-a) \quad \dots \quad (2)$$

[式中、R<sup>0</sup>は2価の有機基を示す。R<sup>1</sup>、X、aは、前記R<sup>1</sup>、X、aと同義である。]

### 【0023】本発明におけるオキシアルキレン重合体

(A)を製造するための原料となる、官能基を有するオキシアルキレン重合体としては、水酸基、不飽和基、イソシアネート基を官能基として有したオキシアルキレン重合体が挙げられる。官能基の種類はこれらに限られず、反応性ケイ素基を有する化合物と反応して、オキシアルキレン重合体に反応性ケイ素基を導入可能な官能基

20 であればいずれも使用可能である。オキシアルキレン重合体における上記の官能基の数や位置も特に限定されず、1種または2種以上の官能基がオキシアルキレン重合体の末端および／または側鎖に結合したものが利用可能である。

【0024】本発明においては、官能基を有するオキシアルキレン重合体として、水酸基を末端に有するオキシアルキレン重合体（以下、水酸基末端オキシアルキレン重合体という）を用いることが好ましい。これは、水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基を他の官能

30 基に変換することにより、他の官能基を有したオキシアカルキレン重合体が比較的容易に得られるからである。

【0025】水酸基末端オキシアルキレン重合体は、1価または多価アルコールや1価または多価カルボン酸等の活性水素含有化合物を開始剤として、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等の環状エーテルを開環重合させて得ることができる。この場合において、重合触媒として、カリウム系化合物やセシ

40 ウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化合物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒を用いることができる。

【0026】上記の開始剤としては活性水素を2～8個有する多価活性水素含有化合物を用いることが好ましく、活性水素を2～6個有する多価活性水素含有化合物を用いることがより好ましい。本発明においては、硬化後の柔軟性と接着性とに優れる硬化性組成物が得られることから、活性水素の数は2または3個であることがさらに好ましい。また、多価活性水素含有化合物としては多価アルコールが好ましい。

## 50 【0027】水酸基末端オキシアルキレン重合体の重合

触媒としてアルカリ金属触媒を用いた場合は、比較的低分子量の重合体が得られるので、当該重合体の末端水酸基をナトリウムアルコキシド等とし、塩化メチレン等の多ハロゲン化合物を反応させることによって多量化して高分子量化することができる（特開昭62-240320号公報参照）。一方、重合触媒として、複合金属シアン化物錯体触媒を用いた場合は、高分子量かつ狭分子量分布の重合体が得ることができる（特開平3-72527号公報参照）。

【0028】本発明において、水酸基末端オキシアルキレン重合体を得るために用いる重合触媒は、複合金属シアン化物錯体触媒であることが好ましい。複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、なかでもエーテルおよび/またはアルコール錯体が好ましい。この場合、エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル（グラウム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグラウム）等が好ましく、錯体製造時の取り扱いの点からグラウムが特に好ましい。アルコールとしてはテープタノールが好ましい。

【0029】水酸基末端オキシアルキレン重合体としては、2～6価のポリオキシプロピレンポリオールが好ましく、なかでもポリオキシプロピレンジオールおよびポリオキシプロピレントリオールが好ましい。水酸基末端オキシアルキレン重合体は、分子量や化学構造が異なる2種以上の混合物であってもよく、このような混合物を用いることにより、硬化後の物性の調整や硬化特性の調整が可能となる。

【0030】以上説明した水酸基末端オキシアルキレン重合体を用いることにより、例えば、以下の(I)～(IV)の方法により反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体(A)を得ることができる。

(I) 水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基を不飽和基に変換した後、当該不飽和基とヒドロシリル化合物を反応させる方法。

(II) 水酸基末端オキシアルキレン重合体とイソシアネート基含有ケイ素化合物とを反応させる方法。

(III) 水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基をイソシアネート基に変換した後、当該イソシアネート基と活性水素含有ケイ素化合物を反応させる方法。

(IV) 水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基を不飽和基に変換した後、当該不飽和基とメルカブト基含有ケイ素化合物を反応させる方法。

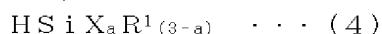
【0031】上記(I)の方法においては、例えば、上述の方法により得られた水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基に、水酸基と反応性の官能基と不飽和基とを有する化合物（以下、化合物1という）を反応させて、まず、オキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入する。化合物1における水酸基と反応性の官能基としては、水酸基との反応により、エーテル結合、エス

テル結合、ウレタン結合、カーボネート結合を形成可能な基を挙げることができる。このような官能基としては、ハロゲン原子、カルボキシル基、ハロホルミル基、イソシアネート基等が挙げられる。また、化合物1における不飽和基としては、アルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基または下記一般式(3)で表される基が好ましい。



10 [R<sup>2</sup>は炭素数1～18の2価の炭化水素基を示す。] 【0032】一般式(3)で表される基においてR<sup>2</sup>は炭素数1～5の炭化水素基であることが好ましく、メチレン基であることが特に好ましい。R<sup>2</sup>がメチレン基である場合は一般式(3)で表される基はアリル基となる。また、化合物1としては、アリルクロリドが特に好ましく、これを用いることにより、オキシアルキレン重合体の末端水酸基を容易にアリルオキシ基とすることができる。

【0033】上記のようにして、オキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後に、当該不飽和基と下記一般式(4)で表されるヒドロシリル化合物を反応させることにより、オキシアルキレン重合体の末端に一般式(1)で表される反応性ケイ素基を導入することができる。



[式中、R<sup>1</sup>、X、aは、前記R<sup>1</sup>、X、aと同義である。]

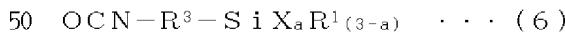
【0034】(I)の方法において、オキシアルキレン重合体の末端水酸基をアリルオキシ基に変換した後、上記一般式(4)で表されるヒドロシリル化合物を反応させた場合は、末端水酸基は下記一般式(5)で表される基となる。



[式中、R<sup>1</sup>、X、aは、前記R<sup>1</sup>、X、aと同義である。]

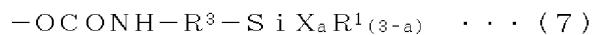
【0035】上記ヒドロシリル化合物を不飽和基末端のオキシアルキレン重合体と反応させる際には、白金系触媒、ロジウム系触媒、コバルト系触媒、パラジウム系触媒、ニッケル系触媒などの触媒を使用できる。触媒としては、塩化白金酸、白金金属、塩化白金、白金オレフィン錯体などの白金系触媒が好ましい。また、ヒドロシリル化合物は、30～150°C、好ましくは60～120°Cで数時間反応させることが好ましい。

【0036】上記(II)の方法においては、例えば、水酸基末端オキシアルキレン重合体と下記一般式(6)で表されるイソシアネート基含有ケイ素化合物とを反応させることにより、オキシアルキレン重合体の末端に一般式(1)で表される反応性ケイ素基を導入することができる。



〔式中、R<sup>3</sup>は炭素数1～20の2価炭化水素基を示す。R<sup>1</sup>、X、aは、前記R<sup>1</sup>、X、aと同義である。〕

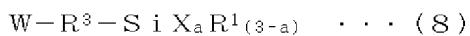
【0037】水酸基末端オキシアルキレン重合体における末端水素基と、上記一般式(6)で表されるイソシアネート基含有ケイ素化合物におけるイソシアネート基が反応することによりウレタン結合が生じて一般式(1)で表される反応性ケイ素基が導入される。この場合において、オキシアルキレン重合体の末端水酸基は下記一般式(7)で表される基となる。



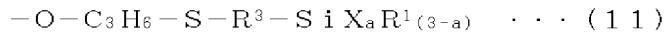
〔式中、R<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>、X、aは、前記R<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>、X、aと同義である。〕

【0038】上記(III)の方法においては、例えば、水酸基末端オキシアルキレン重合体とポリイソシアネート化合物を、イソシアネート当量数が水酸基当量数より大きくなる条件で反応させて、まず、水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基をイソシアネート基に変換する。

【0039】次に、末端がイソシアネート基となったオキシアルキレン重合体と下記一般式(8)で表される活性水素含有ケイ素化合物を反応させることにより、オキシアルキレン重合体の末端に一般式(1)で表される反応性ケイ素基を導入することができる。



〔式中、Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、第1級アミノ基、第2級アミノ基からなる群より選ばれる活性水素含有基を示す。R<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>、X、aは、前記R<sup>3</sup>、



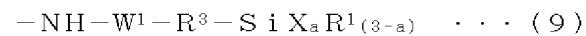
〔式中、R<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>、X、aは、前記R<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>、X、aと同義である。〕

【0043】一般式(10)で表されるメルカプト基含有ケイ素化合物としては、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。上記反応の際には、ラジカル発生源としてラジカル重合開始剤を用いてもよく、場合によってはラジカル重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって反応させてもよい。ラジカル重合開始剤としては、たとえばパーオキシド系、アゾ系、またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒などが挙げられる。ラジカル重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ベンゾイルパーオキシド、七-ブチルパーオキド、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等が挙げられる。また上記反応は20～200°C、好ましくは50～150°Cで数時間～数十時間行なうことが好ましい。

【0044】上記(I)の方法は、水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基を不飽和基にした後、当該不飽和基を変換させる方法であるが、この方法の変形態※50

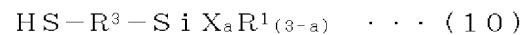
\*3、R<sup>1</sup>、X、aと同義である。〕

【0040】上記反応の結果、末端がイソシアネート基であるオキシアルキレン重合体の末端イソシアネート基は下記一般式(9)で表される基となる。



〔式中、W<sup>1</sup>は-COO-、-CO-、-COS-、-CONH-、-CONW<sup>2</sup>-からなる群より選ばれる2価の基を示す。ただし、W<sup>2</sup>は1価の有機基を示し、R<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>、X、aは、前記R<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>、X、aと同義である。〕

【0041】上記(VI)の方法においては、例えば、水酸基末端オキシアルキレン重合体を用いて上記(I)に記載の方法により、まずオキシアルキレン重合体の末端を不飽和基に変換する。次いで、末端が不飽和基となったオキシアルキレン重合体と下記一般式(10)で表されるメルカプト基含有ケイ素化合物を反応させることにより、オキシアルキレン重合体の末端に一般式(1)で表される反応性ケイ素基を導入することができる。



〔式中、R<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>、X、aは、前記R<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>、X、aと同義である。〕

【0042】(VI)の方法において、オキシアルキレン重合体の末端水酸基をアリルオキシ基に変換した後、上記一般式(10)で表されるメルカプト基含有ケイ素化合物を反応させた場合は、末端水酸基は下記一般式(11)で表される基となる。

※様として以下の方法が可能である。

30 【0045】すなわち、開始剤の存在下、環状エーテルを開環重合させて水酸基末端オキシアルキレン重合体を得る場合において、環状エーテルとして、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等の不飽和基含有モノエポキサイドを併用することにより、水酸基末端オキシアルキレン重合体の側鎖に不飽和結合を導入することができる(特開平3-79627号公報参照)。

【0046】この水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基を上記(I)の方法と同様にして不飽和基に変換することにより、末端および側鎖に不飽和基を有したオキシアルキレン重合体が得られるので、当該重合体における不飽和基を上記(I)と同様の方法により変換して、末端および側鎖に上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体を得ることができる。

【0047】上記(I)の変形態としてさらに、以下の方法も可能である。すなわち、オキシアルキレン重合体を得る場合の開始剤である活性水素含有化合物として、たとえば、アリルアルコールのような活性水素基と不飽和基とを有した化合物を用いることにより、アリル末

端ポリオキシプロピレンモノオール等のような、不飽和基と末端水酸基を有するオキシアルキレン重合体が得ることができる。当該重合体の末端水酸基を上記(I)と同様の方法により不飽和基に変換して、オキシアルキレン重合体の官能基を全て不飽和基とした後に、さらに上記(I)と同様の方法により、オキシアルキレン重合体に上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を導入することができる。

【0048】以上説明したオキシアルキレン重合体(A)は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体(B)および平均分子量が1000以上の高分子可塑剤(C)と共に硬化性組成物を形成する。この硬化性組成物は、後述するようにシーラントや弾性接着剤の原料として使用することが可能である。このような用途においては、硬化性組成物が硬化する前に被着体に塗布しなければならないため、適度な作業性が必要であり、そのためには室温における粘度が低いことが好ましい。また、硬化後は、シーラントや弾性接着剤として適度な破断応力および破断伸度を有することが好ましい。

【0049】したがって、本発明においては、作業性の観点からオキシアルキレン重合体(A)の粘度は、25°Cにおいて20Pa·s以下であることが好ましい。粘度の下限は特に制限されないが、1Pa·s以上が好ましく、5Pa·s以上がより好ましい。オキシアルキレン重合体(A)の粘度が20Pa·sを超す場合は、得られる硬化性組成物の作業性の悪くなる傾向にある。

【0050】また、本発明においては、硬化物の破断応力および破断伸度の観点から、オキシアルキレン重合体(A)の数平均分子量(Mn)は、6000~50000であることが好ましく、8000~20000であることがより好ましい。なお、本発明における数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりテトラヒドロフラン溶媒で測定されるスチレン換算の数平均分子量(Mn)を意味する。また、オキシアルキレン重合体(A)のMnは硬化前のMnを意味する。オキシアルキレン重合体のMnが50000を超す場合は、例えば、得られる硬化性組成物をシーラントや弾性接着剤として使用する場合において、押し出し性等の作業性が低下する傾向にある。一方、オキシアルキレン重合体のMnが6000未満である場合は、組成物の硬化性が劣る傾向にある。

【0051】また、オキシアルキレン重合体(A)の分子量分布は、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)で表すことができ、その値は本発明において1.0~1.7であることが好ましい。オキシアルキレン重合体(A)のMw/Mnは、1.0~1.6であることがより好ましく、1.0~1.5であることがさらに好ましい。本発明において、Mw/Mnは、GPCによりテトラヒドロフラン溶媒で

測定されるスチレン換算のMwとMnの比である。なお、オキシアルキレン重合体(A)のMw/Mnは、硬化前のMw/Mnを意味する。

【0052】オキシアルキレン重合体(A)のMw/Mnが1.7を超す場合は、得られる硬化性組成物の硬化速度が低下する傾向にある。これは、オキシアルキレン重合体(A)はその分子量が小さい場合は硬化速度が遅くなることに基くものである。すなわち、平均分子量が同じオキシアルキレン重合体(A)であって、Mw/Mnが1.0~1.7のものとMw/Mnが1.7を超すものを比較した場合、Mw/Mnが1.7を超すものは分子量分布が広いため低分子量成分の含有量が多く、そのために硬化速度が低下する傾向にある。Mw/Mnの値が1.0~1.7である分子量分布の狭いオキシアルキレン重合体(A)は、例えば、環状エーテル開環重合触媒として、上述した複合金属シアン化物錯体を用いることにより得ることができる。

【0053】次に、本発明の硬化性組成物における、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体(B)に関して説明する。本発明における重合体(B)は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を必須成分として含んでいればよく、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位のみを含む重合体であっても、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位とそれ以外の不飽和基含有単量体単位を含む重合体であってもよい。ここで、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体とは、(メタ)アクリル酸アルキルエステルからなる繰り返し単位を有する重合体を意味し、当該重合体は、通常、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体を必須成分とする不飽和基含有単量体を重合することにより得ることができる。なお、本発明において、不飽和基含有単量体とは、不飽和結合(好ましくは、炭素-炭素二重結合)を有する化合物であって重合体を形成しうる化合物をいい、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとは、アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルをいう。

【0054】本発明における(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体は、下記一般式(12)で表すことができる。

40  $\text{CH}_2=\text{CR}^4\text{COOR}^5 \dots \text{(12)}$   
 [式中、R<sup>4</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>5</sup>はアルキル基を示す。]

【0055】一般式(12)におけるR<sup>5</sup>はアルキル基であるが、本発明においてはアラルキル基、シクロアルキルアルキル基等のように、アルキル基の水素原子の少なくとも一つが環状炭化水素基等の炭化水素基で置換されたような置換アルキル基もアルキル基に含むものとする。また、アルキル基の炭素数は特に制限されない。

【0056】本発明における重合体(B)は、上記一般式(12)で表されるような(メタ)アクリル酸アルキ

50

ルエステル単量体1種または2種以上からなる繰り返し単位を有するものであっても、上記一般式(12)で表されるような(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体1種または2種以上と、当該単量体以外の不飽和基含有単量体1種または2種以上とからなる繰り返し単位を有するものであってもよく、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体からなる繰り返し単位を含む限りにおいては、重合体(B)中の繰り返し単位の種類や数は制限されない。また、全単量体中の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の割合は50質量%を超えることが好ましく、70質量%以上が好ましい。

【0057】本発明においては、重合体(B)が、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位として、アルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位と、アルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位とを含む重合体であることが好ましい。すなわち、重合体(B)は、アルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体からなる繰り返し単位と、アルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体からなる繰り返し単位の両方を有していることが好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としてこのような組み合わせを用いることにより、重合体(B)のオキシアルキレン重合体(A)に対する相溶性が向上し、そのために得られる硬化性組成物の硬化後の強度等の特性が向上する傾向にある。アルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、アルキル基の炭素数が10~30の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体がより好ましく、アルキル基の炭素数が10~22の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体がさらに好ましい。

【0058】アルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジルが挙げられる。

【0059】アルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸エイコサニル、(メタ)アクリル酸ドコサニル、(メタ)アクリル酸ヘキサコサニルが挙げられる。

【0060】アルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体とアルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量

体とを併用する場合において、その比は特に制限されないが、前者/後者は質量比で95/5~40/60であることが好ましく、95/5~40/60であることがより好ましい。

【0061】本発明における重合体(B)は、上記の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位の他に、当該単量体単位以外の不飽和基含有単量体単位を含んでいてもよい。(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体以外の不飽和基含有単量体としては、以下の一般式(13)で表される化合物が挙げられるが、これらに限定されない。



[式中、R<sup>6</sup>は、アルキル基を除く1価の有機基または水素原子を示す。R<sup>4</sup>は前記R<sup>4</sup>と同義である。]

【0062】一般式(13)において、アルキル基を除く1価の有機基とは、一般式(12)において定義されるアルキル基を除く1価の有機基を意味する。このような1価の有機基としては、炭化水素基以外の置換基(ハロゲン原子、水酸基、イソシアネート基、フェノキシ基、フルフリル基、反応性ケイ素基等)を有するアルキル基、グリシジル基、ポリアルキレンジリコールを含む1価の基等が挙げられる。一般式(13)で表される化合物の具体例としては、(メタ)アクリル酸；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；イソシアネートエチル(メタ)アクリレート等のイソシアネートアルキル(メタ)アクリレート；2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート等のフェノキシアルキル(メタ)アクリレート；フルフリル(メタ)アクリレートやテトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等の(水添)フルフリル基を有する(メタ)アクリレート；γ-(メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン等の(メタ)アクリロキシアルキルアルコキシシラン；グリシジル(メタ)アクリレート；メトキシポリエチレンジリコール(メタ)アクリレート等のポリアルキレンオキシドモノオールの(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

【0063】不飽和基含有単量体としては、上記一般式(13)で表されるもの以外にも以下に例示したような化合物を用いることができる。すなわち、N,N-ジメチルアクリルアミド等のN-置換またはN,N-置換(メタ)アクリルアミド；ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテル；クロトン酸グリシジル、桂皮酸グリシジル、ビニル安息香酸グリシジル等の不飽和モノカルボン酸のグリシジルエステル；不飽和ジカルボン酸のモノアルキルモノグリシジルエステルもしくはジグリシジルエステル；スチレン、α-メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン系単量体；アクリロニトリル、2,4-ジシアノブテン-1などのシアノ基含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビ

ニルエステル系单量体；ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどのジエン系单量体；オレフィン；ハロゲン化オレフィン；不饱和エステル；ビニルエーテル等を用いることができる。

【0064】本発明における重合体（B）の製造方法は特に制限されない。（メタ）アクリル酸アルキルエステル单量体を必須成分とする上述の不饱和基含有单量体を用い、例えば、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等により重合が可能である。本発明において重合体（B）は、ラジカル重合で重合することが好ましく、その形態は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、バルク重合のいずれであってもよい。

【0065】本発明においてラジカル重合を実施する場合、通常、上記不饱和基含有单量体にラジカル発生源としてラジカル重合開始剤を添加する。本発明において用いることのできるラジカル重合開始剤は上記と同様である。なお、放射線や熱により活性化を行う場合は、ラジカル開始剤は必ずしも必要ではない。また、上記反応は20～200°C（好ましくは、50～150°C）で数時間～数十時間行なうことが好ましい。

【0066】本発明において重合体（B）をラジカル重合で合成する場合は、分子量制御等の目的で、連鎖移動剤を添加してもよい。連鎖移動剤としては、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類や、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

【0067】重合体（B）は、重合体（B）以外の本発明の硬化性組成物成分の非存在下で重合しても存在下で重合してもよい。重合体（B）以外の硬化性組成物成分の存在下で重合する場合は、反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体（A）の存在下で重合することができる。重合体（B）を、反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体（A）の存在下で重合することにより、混合の手間を省くことができ、また、反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体（A）中における重合体（B）の分散性を向上させることもできる。また、重合途中に重合体（B）用の不饱和基含有单量体の一部が反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体（A）にグラフト重合することも考えられ、このような場合は、グラフト重合物が相溶化剤として機能して重合体（B）の分散性がより向上する。

【0068】本発明においては、重合体（B）が、上述した（メタ）アクリル酸アルキルエステル单量体単位を含む重合体であって、下記一般式（1）で表される反応性ケイ素基を有する重合体であることが好ましい。

$-S_i X_a R^{1(3-a)} \dots (1)$

[式中、R<sup>1</sup>、X、aは、前記R<sup>1</sup>、X、aと同義である。]

【0069】重合体（B）が上記一般式（1）で表される反応性ケイ素基を有する場合において、重合体（B）

の分子中の反応性ケイ素基の個数および存在部位は特に制限されない。反応性ケイ素基の個数は1以上であればよく、存在部位は重合体（B）分子の末端でも側鎖でもよく、または末端および側鎖の両方であってもよい。

【0070】重合体（B）に上記一般式（1）で表される反応性ケイ素基を導入する方法としては、以下の（i）～（iv）の方法が挙げられる。なお、下記（i）～（iv）の方法は組み合わせて行ってよい。

（i）上記一般式（1）で表される反応性ケイ素基を有する不饱和基含有单量体を、本発明における不饱和基含有单量体の一部として用いて重合する方法。

（ii）上記一般式（1）で表される反応性ケイ素基を有する連鎖移動剤を用いて本発明における不饱和基含有单量体を重合する方法。

（iii）上記一般式（1）で表される反応性ケイ素基を有する開始剤を用いて本発明における不饱和基含有单量体を重合する方法。

（iv）水酸基、アミノ基、カルボキシル基、イソシアネート基、エポキシ基等の官能基を有する不饱和基含有单量体を本発明における不饱和基含有单量体の一部として用いて重合して、当該官能基に反応性の官能基と上記一般式（1）で表される反応性ケイ素基とを有する化合物を反応させる方法。

【0071】上記（i）の方法において用いられる、一般式（1）で表される反応性ケイ素基を有する不饱和基含有单量体としては、下記一般式（14）で表される化合物が好ましい。

$R^7 - S_i X_a R^{1(3-a)} \dots (14)$

[式中、R<sup>7</sup>は不饱和基を有する1価の有機基を示す。]

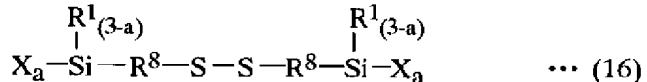
30 R<sup>1</sup>、X、aは、前記R<sup>1</sup>、X、aと同義である。]

【0072】上記一般式（14）で表される化合物としては、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、トリス（2-メトキシエトキシ）ビニルシラン等のビニルシラン；3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等の（メタ）アクリロイルオキシシラン等を挙げることができる。上記化合物のなかでは、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。上記单量体は1種のみまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0073】上記一般式（1）で表される反応性ケイ素基を有する不饱和基含有单量体は、重合体（B）の合成

に用いられる全单量体100質量部中、0.01~20質量%とすることが好ましい。

【0074】上記(i i)の方法において用いられる、上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する連鎖移動剤としては、下記一般式(15)で表される化合物、または下記一般式(16)で表される化合物が好ま\*



[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>8</sup>、X、aは、前記R<sup>1</sup>、R<sup>8</sup>、X、aと同義である。]

【0075】上記一般式(15)で表される化合物としては、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリイソプロペニルオキシシラン等の加水分解性シリル基を有するメルカプタン化合物等が挙げられ、上記一般式(16)で表される化合物としては、(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si-S-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>等が挙げられる。

【0076】上記(i i i)の方法においては、例えば、上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するアゾ化合物を開始剤として用いることができ、上記(i v)の方法においては、例えば、イソシアネート基を有する重合体(B)と上記一般式(10)で表される化合物とを反応させることができる。

【0077】以上説明した重合体(B)の分子量は特に制限されないが、Mnとして、500~100000であることが好ましく、2000~13000であることがより好ましい。重合体(B)のMnが100000を超す場合は、作業性が悪くなる傾向にあり、Mnが500未満である場合は、耐候性が不充分となる傾向にある。

【0078】重合体(B)が一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する場合、ポリオキシアルキレン重合体(A)における反応性ケイ素基との間に、硬化時に結合が生じることから、当該反応性ケイ素基を有する重合体(B)を用いることにより、硬化後の硬化性組成物の強度や耐候性等を向上させることができくなる。また、反応性ケイ素基を有する連鎖移動剤を用いる(i i)の方法や、反応性ケイ素基を有する開始剤を用いる(i i i)の方法により、反応性ケイ素基を分子末端に有した重合体(B)を得ることができ、このような重合体(B)を用いることにより、硬化後の硬化性組成物の伸び特性を特に向上させることができくなる。

【0079】次に本発明における、平均分子量が1000以上の高分子可塑剤(C)について説明する。高分子物質に添加する可塑剤としては、一般に、フタル酸ジメ

\*しい。

H S-R<sup>8</sup>-S i X<sub>a</sub>R<sup>1</sup>(<sub>3-a</sub>) ··· (15)

[式中、R<sup>8</sup>は、単結合または2価の有機基を示す。R<sup>1</sup>、X、aは、前記R<sup>1</sup>、X、aと同義である。]

【化1】



10※チル、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル；アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族二塩基酸エステル；リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル等が用いられており、これらの可塑剤はいずれも分子量が500以下の低分子可塑剤である。これに対して、本発明においては、一般に高分子可塑剤として知られる化合物であって、平均分子量が1000以上のものを用いる。

【0080】本発明における高分子可塑剤の平均分子量は、GPCによりテトラヒドロフラン溶媒で測定されるスチレン換算のMnをいうが、分子の末端が水酸基である高分子可塑剤の平均分子量については、GPCによらず、水酸基換算分子量を用いる。また、分子の末端が水酸基でない場合であっても、末端水酸基を低分子量化合物により変性して得られるような高分子可塑剤は、低分子量化合物による変性前に水酸基換算分子量を測定し、その値を用いて変性後の分子量を計算する。なお、水酸基換算分子量とは、水酸基値から導き出した重合体1分子の水酸基のモル数と該重合体を製造する際に使用した開始剤の活性水素数とから計算により求められる分子量をいう。

【0081】本発明において用いられる平均分子量1000以上の高分子可塑剤(C)としては、オキシアルキレン重合体、ポリエステル、ポリ-α-メチルスチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、アルキッド樹脂、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エボキシ化ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等、およびこれらの混合物を例示することができる。

【0082】高分子可塑剤(C)の少なくとも一部は、下記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有しないオキシアルキレン重合体(以下、反応性ケイ素基非含有オキシアルキレン重合体という)であることが好ましい。

-Si X<sub>a</sub>R<sup>1</sup>(<sub>3-a</sub>) ··· (1)

[式中、R<sup>1</sup>、X、aは、前記R<sup>1</sup>、X、aと同義である。]

【0083】すなわち、本発明における高分子可塑剤(C)は、反応性ケイ素基非含有オキシアルキレン重合体とその他の高分子可塑剤との混合物であることが好ましく、反応性ケイ素基非含有オキシアルキレン重合体の

みからなることがより好ましい。これらいずれの場合においても、反応性ケイ素基非含有オキシアルキレン重合体は、1種または2種以上を用いることができる。

【0084】反応性ケイ素基非含有オキシアルキレン重合体は繰り返し単位としてオキシアルキレンを有する重合体であればよく、オキシアルキレンは1種のみからなるものであっても、2種以上からなるものであってよい。特に、繰り返し単位が2種以上のオキシアルキレンからなる場合は、それぞれのオキシアルキレンがランダムに連結してオキシアルキレンのランダム重合体を形成していくても、同一種類のオキシアルキレンがブロック状にまとまって連結してブロック共重合体を形成していくてもよい。また、反応性ケイ素基非含有オキシアルキレン重合体は、繰り返し単位としてのオキシアルキレン以外の化学構造を分子中に有していくてもよい。さらに、反応性ケイ素基非含有オキシアルキレン重合体は、その末端および／または側鎖に、一般式(1)で表される反応性ケイ素基以外の官能基または水酸基を有しているものが好ましい。

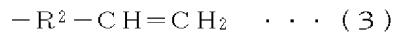
【0085】1価または多価アルコールや1価または多価カルボン酸等の活性水素含有化合物を開始剤とし、カリウム系化合物やセシウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒等を重合触媒として用い、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等の環状エーテル(好ましくは、プロピレンオキシド)を開環重合させることにより、水酸基末端オキシアルキレン重合体を得ることができ、この水酸基末端オキシアルキレン重合体を本発明における反応性ケイ素基非含有オキシアルキレン重合体として用いることができる。

【0086】上記の方法により得られた水酸基末端オキシアルキレン重合体は、さらに、多ハロゲン化合物により多量化でき、また、ポリイソシアネート、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸ハライド等により高分子量化できる。このようにして得られた重合体も本発明における反応性ケイ素基非含有オキシアルキレン重合体として用いることができる。

【0087】水酸基末端オキシアルキレン重合体に、水酸基に反応性の基と、一般式(1)で表される反応性ケイ素基以外の基とを有する化合物(以下、化合物2という)を反応させることにより、水酸基が反応性ケイ素基以外の基に変換されたオキシアルキレン重合体を得ることができる。この重合体も、また本発明における反応性ケイ素基非含有オキシアルキレン重合体として用いることができる。

【0088】なお、上記化合物2における水酸基に反応性の基として、例えば、ハロゲン原子、カルボキシル基(もしくは、ハロホルミル基)、イソシアネート基を用いた場合は、それぞれ、エーテル結合、エステル結合、

ウレタン結合を介して、一般式(1)で表される反応性ケイ素基以外の基がオキシアルキレン重合体に導入される。オキシアルキレン重合体に導入される一般式(1)で表される反応性ケイ素基以外の基としては、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、下記一般式(3)で表される基(好ましくはアリル基)等の不飽和基やアルキル基が挙げられる。



[ $R^2$ は炭素数1~18の2価の炭化水素基を示す。]

10 【0089】本発明においては、水酸基末端オキシアルキレン重合体のうち末端水酸基の数が1であるオキシアルキレン重合体を、ジエーテル結合、ジエステル結合、ジカルバネート結合等により2量化したオキシアルキレン重合体も、反応性ケイ素基非含有オキシアルキレン重合体として用いることができる。

【0090】本発明における反応性ケイ素基非含有オキシアルキレン重合体は、オキシエチレン重合体、オキシプロピレン重合体、オキシプロピレン-オキシエチレン共重合体、オキシテトラメチレン重合体、またはオキシテトラメチレン-オキシエチレン共重合体からなる骨格を有することが好ましい。反応性ケイ素基非含有オキシアルキレン重合体の骨格としては、オキシプロピレン重合体が特に好ましい。

【0091】本発明において、以上説明した平均分子量1000以上の高分子可塑剤(C)を、上記の重合体(B)で変性された、反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体(A)に添加することにより、従来の組成では不可能であった長期間に亘る耐候性を得ることが可能になる。また、硬化物表面の汚染性の低減や、硬化物の表面に塗料を塗装した場合の塗料(特に、アルキド塗料)の乾燥性の向上、塗料乾燥後の塗料表面の汚染性の低減等、従来から公知の効果も同時に得ることができる。

30 【0092】本発明における高分子可塑剤(C)の平均分子量は1000~50000であることが好ましく、1000~20000であることがより好ましい。高分子可塑剤の平均分子量が1000未満である場合は長期間に亘る耐候性の向上効果を得ることができず、平均分子量が50000を超す場合は、得られる硬化性組成物をシーラントや弾性接着剤等として用いる場合における作業性が低下する傾向にある。

40 【0093】また、本発明における高分子可塑剤(C)の粘度は、25°Cにおいて5Pa·s以下であることが好ましい。粘度の下限は特に制限されないが、0.1Pa·s以上が好ましい。高分子可塑剤(C)の粘度が5Pa·sを超す場合は、得られる硬化性組成物の作業性が悪くなる傾向にある。

【0094】特に、高分子可塑剤(C)が反応性ケイ素基非含有オキシアルキレン重合体である場合における、当該重合体の分子量分布(Mw/Mn)は1.0~1.

7であることが好ましい。反応性ケイ素基非含有オキシアルキレン重合体のM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は、1.0~1.6であることがより好ましく、1.0~1.5であることがさらに好ましい。反応性ケイ素基非含有オキシアルキレン重合体のM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が1.0~1.7と狭い場合は、得られる組成物が比較的低粘度のものであっても低分子量成分が少ないという特徴を有し、それによって組成物としての粘度を大きく上げることなく耐候性を良好な硬化物を得ることができる。また、塗料の密着性の改善効果や塗装表面の汚れ性低減の効果の高い硬化物を得ることができる。M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が1.0~1.7である反応性ケイ素基非含有オキシアルキレン重合体は、例えば、触媒として上述の複合金属シアン化物錯体を用いることにより合成することが可能である。

【0095】本発明の硬化性組成物は、以上説明したオキシアルキレン重合体(A)と重合体(B)と高分子可塑剤(C)を含むものであり、これらの組成比は特に制限されないが、本発明においては、オキシアルキレン重合体(A)100質量部に対し、重合体(B)は1~30000質量部であることが好ましく、1~10000質量部であることがより好ましく、1~1000質量部であることが特に好ましい。また、高分子可塑剤(C)は、オキシアルキレン重合体(A)と重合体(B)の合計100質量部に対して1~200質量部であることが好ましく、5~100質量部であることがより好ましく、10~70質量部であることが特に好ましい。

【0096】また、本発明においては、25°Cにおける粘度が20Pa·s以下であるオキシアルキレン重合体(A)と、25°Cにおける粘度が5Pa·s以下である高分子可塑剤(C)とを組み合わせて使用することが好ましい。このような組み合わせにすることにより、得られる硬化性組成物を、例えば、シーラントや弹性接着剤として用いる場合における、作業性を特に良好にすることができる。

【0097】本発明の硬化性組成物は、例えば、上述の方法によりオキシアルキレン重合体(A)を合成した後、このオキシアルキレン重合体(A)とは別に上述の方法により重合体(B)を合成し、これらと高分子可塑剤(C)とを混合することにより得ることができる。また、オキシアルキレン重合体(A)を合成した後、この重合体の存在下で重合体(B)を合成し、これに高分子可塑剤(C)を加えて混合することによっても得ることができる。後者の場合において、重合体(B)の合成を、オキシアルキレン重合体(A)および高分子可塑剤(C)の両方の存在下で行ってもよい。また、合成や混合の際には有機溶剤を用いることができ、合成または混合後、必要によりこの有機溶剤を除去することができる。

【0098】本発明の硬化性組成物はオキシアルキレン重合体(A)、重合体(B)および高分子可塑剤(C)

以外にも、充填剤、硬化促進剤、接着性付与剤、脱水剤、老化防止剤、チキソ性付与剤、溶剤、低分子可塑剤等の添加剤成分を含んでいてもよい。このような添加剤成分を含む硬化性組成物を調整する方法は特に制限されず、硬化性組成物の製造途中または製造後の適当な時期に、添加剤成分を一度に、または何回かに分けて添加すればよい。以下、これらの添加剤成分について説明する。

【0099】まず、本発明の硬化性組成物に用いることのできる充填剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物に対して充填剤を添加することができる。充填剤としては、平均粒径1~20μmの重質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径1~3μmの軽質炭酸カルシウム、表面を脂肪酸や樹脂酸系有機物で表面処理した膠質炭酸カルシウム、軽微性炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム；フェームドシリカ；沈降性シリカ；表面シリコーン処理シリカ微粉体；無水ケイ酸；含水ケイ酸；カーボンブラック；炭酸マグネシウム；ケイソウ土；焼成クレー；クレー；タルク；酸化チタン；ペントナイト；酸化第二鉄；酸化亜鉛；活性亜鉛華；シリカバーレン、パーライト、ガラスバーレン、シリカバーレン、フライアッシュバーレン、アルミナバーレン、ジルコニアバーレン、カーボンバーレン等の無機質の中空体；フェノール樹脂バーレン、エポキシ樹脂バーレン、尿素樹脂バーレン、サランバーレン、ポリスチレンバーレン、ポリメタクリレートバーレン、ポリビニルアルコールバーレン、スチレンーアクリル系樹脂バーレン、ポリアクリロニトリルバーレン等の有機樹脂中空体；樹脂ビーズ、木粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、くるみ穀粉、もみ穀粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤；ガラス纖維、ガラスフィラメント、炭素纖維、ケブラー纖維、ポリエチレンファイバー等の纖維状充填剤が挙げられる。

【0100】これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中では炭酸カルシウムを用いることが好ましく、重質炭酸カルシウムと膠質炭酸カルシウムを併用することが特に好ましい。中空体を用いることにより硬化性組成物およびその硬化物を軽量化することができる。また、中空体を用いることにより、組成物の糸引き性を改善して作業性を向上させることができる。中空体は単独で用いてもよいが、炭酸カルシウム等のその他の充填剤と組み合わせて用いてもよい。

【0101】本発明における充填剤の使用量は、オキシアルキレン重合体(A)および重合体(B)の合計100質量部に対して1~1000質量部が好ましく、50~250質量部がより好ましい。

【0102】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる硬化促進剤について説明する。本発明におけるオキシアルキレン重合体(A)に含有される反応性ケイ

素基の架橋反応は、反応を促進する化合物が存在しなくとも進行するが、反応性ケイ素基が、例えば、アルコキシリル基の場合、実用上充分な硬化速度を発現させるためには硬化促進剤を使用することが好ましい。

【0103】硬化促進剤としては、2-エチルヘキサン酸スズ、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズ等の2価スズ化合物；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズモノアセテート、ジブチルスズマレート等のジアルキルスズジカルボキシレートやジアルコキシスズモノカルボキシレートのような有機スズカルボン酸塩、ジアルキルスズビスアセチルアセトナート、ジアルキルスズモノアセチルアセトナートモノアルコキシド等のスズキレート化合物、ジアルキルスズオキシドとエステル化合物の反応物、ジアルキルスズオキシドとアルコキシラン化合物の反応物、ジアルキルスズジアルキルスルフィド等の4価スズ化合物が挙げられる。

【0104】なお、スズキレート化合物としては、ジブチルスズビスアセチルアセトナート、ジブチルスズビスエチルアセトアセテート、ジブチルスズモノアセチルアセトナートモノアルコキシド等が挙げられる。また、ジアルキルスズオキシドとエステル化合物の反応物としては、ジブチルスズオキシドとフタル酸ジオクチルやフタル酸ジイソノニル等のフタル酸エステルとを加熱混合して反応させ液状にしたスズ化合物が挙げられる。この場合、エステル化合物としてはフタル酸エステル以外の脂肪族、芳香族カルボン酸のエステル、テトラエチルシリケートやその部分加水分解縮合物なども使用できる。また、これらのスズ化合物を低分子アルコキシランなどと反応あるいは混合した化合物も好ましく使用できる。

【0105】また、スズ化合物以外に使用できる硬化触媒としては、有機カルボン酸ビスマス塩など2価ビスマス化合物；リン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸、リン酸ジ-2-エチルヘキシル等の酸性化合物；ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、N-,N-ジメチルオクチルアミンなどの脂肪族モノアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族ポリアミン化合物、芳香族アミン化合物、アルカノールアミン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランや3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランカップリング剤等のアミン化合物が挙げられる。2価スズ化合物や2価ビスマス化合物は、1級アミン化合物と併用すると硬化促進効果が向上するので、併用することが好ましい。

【0106】上記の硬化促進剤は1種または2種以上を組み合わせて使用することも可能である。硬化促進剤を使用する場合の硬化促進剤の添加量は、オキシアルキレン重合体(A)および重合体(B)の合計100質量部

に対して0.1～10質量部とすることが好ましい。

【0107】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる接着性付与剤について説明する。本発明において、接着性を改良する目的で硬化性組成物に接着性付与剤を添加してもよい。接着性付与剤としては、(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン、アミノ基含有シラン、メルカプト基含有シラン、エポキシ基含有シラン、カルボキシル基含有シラン等のシランカップリング剤が挙げられる。

10 【0108】(メタ)アクリロイルオキシ基含有シランとしては、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。アミノ基含有シランとしては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-(N-ビニルベンジル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

20 【0109】メルカプト基含有シランとしては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。エポキシ基含有シランとしては、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。カルボキシル基含有シランとしては、2-カルボキシエチルトリエトキシシラン、2-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(N-カルボキシルメチル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

30 【0110】また2種以上のシランカップリング剤を反応させて得られる反応物を用いてもよい。反応物の例としてはアミノ基含有シランとエポキシ基含有シランとの反応物、アミノ基含有シランと(メタ)アクリロイルオキシ基含有シランとの反応物、エポキシ基含有シランとメルカプト基含有シランの反応物、メルカプト基含有シラン同士の反応物等が挙げられる。これらの反応物はシランカップリング剤を混合し室温～150℃の温度範囲で1～8時間攪拌することによって容易に得ることができる。

40 【0111】上記の化合物は単独で使用してもよく、2

種類以上を併用してもよい。シランカップリング剤の使用量はオキシアルキレン重合体（A）および重合体（B）の合計100質量部に対して0～30質量部が好ましい。

【0112】本発明においては、接着性付与剤としてエポキシ樹脂を添加することもできる。本発明の硬化性組成物に添加することのできるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA-グリシジルエーテル型エポキシ樹脂などの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA/プロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、4-グリシジルオキシ安息香酸グリシジル、フタル酸ジグリシジル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルなどのジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N, N-ジグリシルアミニン、N, N-ジグリシル-0-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などの不飽和重合体のエポキシ化物等のエポキシ樹脂、エポキシ基を含有するビニル系重合体等が挙げられる。エポキシ樹脂を添加する場合の使用量はオキシアルキレン重合体（A）100質量部に対して0～100質量部が好ましい。

【0113】また本発明の硬化性組成物に上記のようなエポキシ樹脂を添加する場合は、エポキシ樹脂の硬化剤（または硬化触媒）をさらに添加することもできる。このような硬化剤としては、トリエチレンテラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等のアミンまたはそれらの塩またはケチミン化合物等のプロックドアミン；ポリアミド樹脂；イミダゾール化合物；ジアンジアミド；三フッ化ホウ素錯化合物；無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ピロメリット酸無水物等のカルボン酸無水物；フェノキシ樹脂；カルボン酸；アルコール；エポキシ基と反応しうる基を平均して分子内に少なくとも1個有するオキシアルキレン系重合体（末端アミノ化ポリオキシプロピレングリコール、末端カルボキシル化ポリオキシプロピレングリコール等）；末端が水酸基、カルボキシル基、アミノ基等で修飾されたポリブタジエン、水添ポリブタジ

10 20 30 40 50

エン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル系重合体等の液状末端官能基含有重合体；ケチミン化合物等が挙げられる。エポキシ樹脂硬化剤を使用する場合の使用量はエポキシ樹脂に対して0.1～300質量部が好ましい。

【0114】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる脱水剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物の貯蔵安定性を改良するために、硬化性や柔軟性に悪影響を及ぼさない範囲で少量の脱水剤を添加することできる。このような脱水剤としては、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル等のオルトギ酸アルキル；オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル等のオルト酢酸アルキル；メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等の加水分解性有機シリコン化合物；加水分解性有機チタン化合物等が挙げられる。なかでも、価格および効果の点から、ビニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシランが特に好ましい。本発明の硬化性組成物に硬化触媒等を添加して防湿容器に充填して用いる一液配合においては、このような脱水剤は特に有効である。本発明における脱水剤の使用量は、オキシアルキレン重合体（A）および重合体（B）の合計100質量部に対して0.1～30質量部とすることが好ましい。

【0115】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる老化防止剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物に老化防止剤を添加することができる。老化防止剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられ、ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、アクリレート系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系の化合物が使用可能である。特に、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤のうち2以上を組み合わせて使用することが好ましい。このような使用方法により、それぞれの特徴を生かして全体として老化防止効果を向上させることができる。具体的には、3級および2級のヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系、ならびにホスファイト系酸化防止剤から選ばれる2種以上を組み合わせることが特に効果的である。酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤の使用量は、それぞれ、ポリオキシアルキレン重合体（A）及び重合体（B）の合計100質量部に対してそれぞれ0.1～10質量部であることが好ましい。0.1質量部未満では老化防止効果が充分に発現せず、10質量部を越える場合は経済的に不利である。

【0116】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできるチキソ性付与剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物にチキソ性付与剤を添加することができる。チキソ性付与剤の添加により硬化性組成物の垂れ性が改善される。チキソ性付与剤としては、水添

まし油、脂肪酸アミド、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、微粉末シリカ、有機酸処理炭酸カルシウム等が挙げられる。チキソ性付与剤は、オキシアルキレン重合体（A）および重合体（B）の合計100質量部に対して0.5～10質量部添加することが好ましい。

【0117】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる溶剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物に、粘度の調整、組成物の保存安定性向上を目的として、溶剤を添加することもできる。かかる溶剤としては脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、エーテルが挙げられる。アルコールを添加することにより、本発明の硬化性組成物の保存安定性が向上する。したがって、硬化性組成物を長期保存する場合等は、アルコールを添加することが好ましい。このようなアルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソペンチルアルコール、ヘキシルアルコール等の炭素数1～10のアルキルアルコールが挙げられる。溶剤は、オキシアルキレン重合体（A）および重合体

（B）の合計100質量部に対して0.1～500質量部添加することが好ましい。

【0118】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる低分子可塑剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物に低分子可塑剤を添加することもできる。低分子可塑剤としては、フタル酸ジ（2-エチルヘキシル）、フタル酸ジメチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジイソノニル等のフタル酸エステル；アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、コハク酸ビス（2-メチルノニル）、オレイン酸ブチル等等の脂肪族二塩基酸エステル；リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリオクチル、リン酸トリクリゲル等のリン酸エステル；4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ化合物等が挙げられる。

【0119】上記低分子可塑剤は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。低分子可塑剤の添加量が多い場合、本発明の硬化性組成物の高耐候性を損なう場合があるため、低分子可塑剤は高分子可塑剤（C）100質量部に対して100質量部以下、好ましくは50質量部以下添加することが好ましい。

【0120】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる上記以外の添加剤成分について説明する。本発明においては、硬化性組成物に空気酸化硬化性化合物や光硬化性化合物を添加することが可能である。これらの化合物を添加することにより、耐候性や砂埃の付着が改善される。これらの化合物は、単独で用いてもよいが併用することがより好ましい。空気酸化硬化性化合物を添加する場合には、その使用量はオキシアルキレン重合体

（A）および重合体（B）の合計100質量部に対して0.1～50質量部、光硬化性化合物を添加する場合には、その使用量はオキシアルキレン重合体（A）および重合体（B）の合計100質量部に対して0.1～50質量部とすることが好ましい。

【0121】空気酸化硬化性化合物としては桐油、アマニ油等の乾性油、乾性油を変性して得られるアルキッド樹脂、乾性油により変性されたアクリル系重合体、シリコーン樹脂、ポリブタジエン、炭素数5～8のジエンの重合体や共重合体などのジエン系重合体、さらにはこれらの重合体や共重合体の変性物（マレイン化変性、ボイル油変性等）、空気硬化性ポリエステル化合物等が挙げられる。

【0122】光硬化性化合物としては多官能（メタ）アクリレートが挙げられ、多官能（メタ）アクリレートとしてはテトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールブロパントリアクリレート等のような多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステルを例示することができる。

20 なお、この光硬化性化合物は単量体であり、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体を含む不飽和基含有单量体からなる重合体（B）とは区別されるものである。

【0123】また、本発明においては、硬化性組成物に加水分解によってトリメチルシラノールを発生する化合物をモジュラス調整剤として添加することもできる。このような化合物を添加することにより、特に2価ズズ化合物と1級アミン化合物を硬化促進剤とした場合の硬化物のモジュラスが低減され、かつ表面のべたつきも低減される。トリメチルシラノールを発生する化合物としては、脂肪族アルコール、フェノール等のトリメチルシリルエーテル等が使用でき、アルコールの酸性が強いほど硬化を遅くする効果がある。アルコールの種類を任意に変えることで、硬化性の調整も可能であり、そのため複数のアルコールのトリメチルシリルエーテルを同時に使用することもできる。また、ヘキサメチルジシラザン等も使用できる。トリメチルシラノールを発生する化合物を使用する場合の使用量は、オキシアルキレン重合体（A）および重合体（B）の合計100質量部に対して0.1～10質量部が好ましい。

【0124】上記の化合物の他、硬化性組成物に、酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン等の無機顔料；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料を添加することができる。顔料を添加することにより硬化性組成物は着色するが、それ以外にも耐候性の向上という効果も期待できる。

【0125】また、特にシーラントとしての意匠性を持たせる目的で、硬化性組成物に対して、その組成物の色と異なる色の微小体を添加することで、花崗岩や御影石のような表面外観を持たせることもできる。さらに、難燃剤、防かび剤、および塗料用途に使用されている艶消

し剤等を添加することも可能である。

【0126】以上説明したように、本発明の硬化性組成物は、反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体(A)と、(メタ)アクリル酸アルキルエスチル単量体単位を含む重合体(B)と、平均分子量が1000以上の高分子可塑剤(C)とを必須成分として含むものである。本発明の硬化性組成物においては、平均分子量が1000以上の高分子可塑剤(C)が、重合体(B)で変性されたオキシアルキレン重合体(A)との組み合わせにおいて、長期間に亘る耐候性向上という効果を発揮する。したがって、本発明の硬化性組成物は、シーラント、防水材、接着剤、コーティング剤等として使用可能であり、特に、屋外で長期間風雨や太陽光等に晒されるような用途に好適に用いることができる。

【0127】上記のような用途に用いる場合、本発明の硬化性組成物は1液配合または2液配合にすることができる。1液配合とは、硬化型オキシアルキレン重合体および硬化促進剤を同一の配合中に含む1成分形で、湿分を遮断した状態で保管され、使用時には空気中の水分と反応して表面から硬化する湿気硬化タイプの配合である。一方、2液配合とは、硬化型オキシアルキレン重合体を主成分とする主剤と、硬化促進剤を主成分とする硬化剤の2成分形で、使用時にはこれらを混練することで反応して硬化する反応硬化タイプの配合である。

#### 【0128】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の製造例、実施例および比較例において、部とは質量部を意味する。また、MnおよびMw/Mnは上述のとおりGPCにより求められたものであり、粘度はB型粘度型により求められたものである。

【0129】(製造例1-1)グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートーグライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた、Mnが17000でMw/Mnが1.4のポリオキシプロピレントリオールに、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリプロピレンオキシドの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させて、未反応の塩化アリルを除去し、精製して、末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対し、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド(P1)を得た。得られたポリプロピレンオキシド(P1)の25°Cにおける粘度は10Pa·sであった。

【0130】(製造例1-2)ジプロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートーグライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて

得られた、Mnが20000でMw/Mnが1.3のポリオキシプロピレングリオールを用い、製造例1-1と同様の方法で末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド(P2)を得た。得られたポリプロピレンオキシド(P2)の25°Cにおける粘度は16Pa·sであった。

【0131】(製造例1-3)プロピレングリコールを開始剤とし、水酸化カリウム触媒を用いて得られたMnが3000のポリオキシプロピレングリオール、およびプロピレングリコールを開始剤とし、水酸化カリウム触媒を用いて得られたMnが3000のポリオキシプロピレントリオールを質量比で84/16の割合で混合したポリオキシプロピレンポリオールに、水酸化ナトリウムを添加して加熱攪拌下に反応させた後、ブロモクロロメタンと反応させて高分子量化を行った。得られた重合体の数平均分子量は18000、Mw/Mnは2.1であった。続いて塩化アリルを反応させて、揮発物質を除去し、精製して、末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。これにヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド(P3)を得た。得られたポリプロピレンオキシド(P3)の25°Cにおける粘度は38Pa·sであった。

【0132】(製造例2-1)ポリプロピレンオキシド(P1)20gを攪拌機付きの反応器に入れ、トルエン40gを加えて希釈し、この混合物を100°Cに加熱しながら均一に混合した。これに、メタクリル酸メチル3.3g、アクリル酸ブチル16.7g、メタクリル酸オクタデシル11.0g、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.6g、ステレン6.8g、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン0.64gの混合物に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4gを溶解した溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、同温度で3時間加熱攪拌した。得られた共重合体のトルエン溶液にポリプロピレンオキシド(P2)120gを加え、30分間攪拌混合した後、100°C減圧下でトルエンを留去して、重合体Paを得た。

【0133】(製造例2-2)攪拌機付きの反応器にキシレン40gを入れ、110°Cに保ちながら、これに、メタクリル酸メチル1.5g、アクリル酸ブチル28.7g、メタクリル酸オクタデシル7.7g、トリメチロールプロパントリスメタクリレート1.2g、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.19g、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン0.76gの混合物に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4gを溶解した溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後さらに2,2'-アゾビス

31

イソブチロニトリル0.3gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、同温度で3時間加熱攪拌した。得られた共重合体のキシレン溶液にポリプロピレンオキシド(P2)120gを加え、30分間攪拌混合した後、100°C減圧下でキシレンを留去して重合体Pbを得た。

【0134】(製造例2-3)攪拌機付きの反応器にキシレン40gを入れ、110°Cに保ちながら、これに、メタクリル酸メチル29.2g、アクリル酸ブチル0.48g、メタクリル酸オクタデシル7.6g、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.9g、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン0.78gの混合物に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4gを溶解した溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、同温度で3時間加熱攪拌した。得られた共重合体のキシレン溶液にポリプロピレンオキシド(P3)120gを加え、30分間攪拌混合した後、100°C減圧下でキシレンを留去して重合体Pcを得た。

【0135】(製造例3-1)グリセリンを開始剤とし、水酸化カリウム触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた、水酸基価換算分子量が5000でMw/Mnが1.3のポリオキシプロピレントリオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシド(K1)を得た。K2の25°Cにおける粘度は0.9Pa·sであった。

【0136】(製造例3-2)プロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドの重合を行い、水酸基価換算分子量が3000でMw/Mnが1.3のポリオキシプロピレンジオールを得た後、精製した(K2)。K2の25°Cにおける粘度は0.6Pa·sであった。

【0137】(製造例3-3)グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた、水酸基価換算分子量が10000でMw/Mnが1.3の

32

ポリオキシプロピレントリオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシド(K3)を得た。K3の25°Cにおける粘度は3Pa·sであった。

【0138】(製造例3-4)グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた、水酸基価換算分子量が15000でMw/Mnが1.3のポリオキシプロピレントリオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシド(K4)を得た。K4の25°Cにおける粘度は9Pa·sであった。

【0139】(実施例1)重合体Pa100質量部に対し、モジュラス調整剤(2-エチルヘキシルオキシトリメチルシラン)、空気硬化性化合物(桐油)、チキソ性付与剤(ディスパロン#305)を表1に記載の質量部添加して混合した後、さらに充填剤(ネオライトST、ホワイトンSB、Q-CEL520)、高分子可塑剤(K1)、接着性付与剤(エビコート828)、光硬化性化合物(アロニクスM309)、老化防止剤(アデカスタブLA62、チヌビン327、イルガノックス1010)を表1に記載の質量部添加して均一に混合し、これを主剤とした。他方、2-エチルヘキサンスズとラウリルアミンを質量比で3対1の割合で混合・反応させた硬化触媒(ST/LA)、可塑剤(DOP)、充填剤(ホワイトンSB、ASP-170)を表1に記載の質量部混合し、これを硬化剤とした。なお、表1において硬化性組成物の原料に略称を用いたものには\*および数字を付し、その詳細を表5に示した。

【0140】(実施例2~7、比較例1~2)表1に示す原料および組成(質量比)で、実施例1の主剤の製造方法と同様にして、実施例2~7および比較例1~2の主剤を作製した。また、実施例1と同様にして実施例2~7および比較例1~2用の硬化剤を作製した。

【0141】

【表1】

		実施例							比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
主剤 重合体	Pa	100	—	—	100	—	—	100	—	—
	Pb	—	100	—	—	100	—	—	100	—
	Pc	—	—	100	—	—	100	—	—	—
	P2	—	—	—	—	—	—	—	—	100
高分子可塑剤	K1	50	50	50	—	—	—	—	—	50
	K2	—	—	—	50	—	—	—	—	—
	K3	—	—	—	—	30	—	—	—	—
	K4	—	—	—	—	—	50	—	—	—
	K5 <sup>1</sup>	—	—	—	—	—	—	50	—	—
低分子可塑剤	DOP <sup>2</sup>	—	—	—	—	10	—	—	50	—
	サンソサイサー <sup>3</sup>	—	—	—	—	10	—	—	—	—
充填剤	ネオライトSP-T <sup>4</sup>	120	120	120	120	120	120	120	120	120
	ホワイトンSB <sup>5</sup>	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	中空体1 <sup>6</sup>	3	3	3	—	—	—	3	3	3
	中空体2 <sup>7</sup>	—	—	—	3	—	—	—	—	—
	中空体3 <sup>8</sup>	—	—	—	—	3	—	—	—	—
	中空体4 <sup>9</sup>	—	—	—	—	—	3	—	—	—
チキソ性付与剤	デ'イスハ'ロン#305 <sup>10</sup>	3	3	3	3	3	3	3	3	3
モジュラス調整剤	TMP-TMS <sup>11</sup>	—	—	—	0.7	—	0.4	—	—	—
	2-EHOTMS <sup>12</sup>	1.3	1.3	1.3	—	—	—	1.3	1.3	1.3
	PhOTMS <sup>13</sup>	—	—	—	—	—	0.4	—	—	—
	HMDS <sup>14</sup>	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—
空気硬化性化合物	桐油	3	3	3	—	—	—	3	—	3
光硬化性化合物	アロニクスM309 <sup>15</sup>	3	3	3	3	3	3	—	3	3
接着性付与剤	エピ'コート828 <sup>16</sup>	5	5	5	5	5	5	5	5	5
老化防止剤	アテ'カスタフ'LA62 <sup>17</sup>	1	1	1	0.5	—	1	1	1	1
	アテ'カスタフ'LA67 <sup>18</sup>	—	—	—	0.5	1	—	—	—	—
	チヌ'ピ'ン327 <sup>19</sup>	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	イルガ'ノ'ックス1010 <sup>20</sup>	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硬化剤 硬化触媒	ST/LA <sup>21</sup>	3	3	3	3	3	3	3	3	3
可塑剤	DOP <sup>2</sup>	7	7	7	7	7	7	7	7	7
充填剤	ホワイトンSB <sup>5</sup>	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	ASP-170 <sup>22</sup>	5	5	5	5	5	5	5	5	5

【0142】実施例1～7、比較例1～2の主剤および硬化剤をそれぞれ混合して得られた硬化性組成物を、厚さ5mmとなるように1mm厚のアルミニウム板上に塗布し、20℃で65%の湿度下に7日間養生して、前記アルミニウム板上で厚さ5mmの硬化物を形成させ、これを試験体とした。この試験体を、スガ試験機株式会社製サンシャインスーパーロングライフウェザーメーターにて曝露試験を行い、500時間後、1000時間後及び1500時間後の試験体の表面状態を観察した。なお、評価は、○：クラックが認められない、△：若干薄いクラックが認められる、×：はっきりとしたクラックが認められる、とした。

【0143】次に、実施例1～7、比較例1～2の主剤および硬化剤をそれぞれ混合して得られた硬化性組成物を、厚さ0.2mmとなるように1mm厚のアルミニウム板上に塗布し、20℃で65%の湿度下に7日間養生\*50

\*して、前記アルミニウム板上で厚さ0.2mmの硬化物を形成させ、これを試験体とした。この試験体を、スガ試験機株式会社製サンシャインスーパーロングライフウェザーメーターにて曝露試験を行い、500時間後、1000時間後及び1500時間後の試験体の表面状態を観察した。なお、評価は、○：白化が認められない、△：若干白化（色あせ）が認められる、×：白化（色あせ）がはっきりと認められる、とした。

【0144】また、実施例1～7に関して、主剤および硬化物の混合作業（ヘラを用いての手混合）時の作業性の状態を3段階で評価した（作業性1）。なお、評価は、A：軽い力で混合可能、B：混合に若干の力を要する、C：混合にかなりの力を要する、とした。

【0145】上記試験の結果を以下の表2にまとめて示す。表2に示す結果から明らかなように、実施例1～7で得られた硬化性組成物の硬化物は、膜厚が厚い場合

(膜厚: 5mm)、曝露時間が1500時間を経過した時点でも、クラックが認められず非常に長期間に亘る良好な耐候性を示した。一方、比較例1~2で得られた硬化性組成物の硬化物は同様の膜厚において、曝露時間1000~1500時間の間でクラックが発生した。

【0146】実施例1~7で得られた硬化性組成物の硬化物は、膜厚が薄い場合(膜厚: 0.2mm)、曝露時間が1000時間を経過した時点では全く白化が認められず、1500時間を経過した時点で僅かに白化(色あ\*

\*せ)が認められた。一方、比較例1~2で得られた硬化性組成物の硬化物は同様の膜厚において、曝露時間500~1000時間の間で白化が発生した。

【0147】また、実施例1~7で得られた硬化性組成物はいずれも、ヘラを用いての手混合試験において容易に混合が可能であり、作業性が良好であることが示された。

【0148】

【表2】

		実施例							比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
試験の 結果	耐候性(5mm厚)	500時間	○	○	○	○	○	○	○	○
		1000時間	○	○	○	○	○	○	○	○
		1500時間	○	○	○	○	○	○	×	×
耐候性(0.2mm厚)	500時間	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	1000時間	○	○	○	○	○	○	○	×	×
	1500時間	△	△	△	△	△	△	△	×	×
作業性1		A	A	A	A	A	B	A	—	—

【0149】(実施例8)重合体P a 100部に対し、老化防止剤(アデカスタブLA62、アデカスタブLA67、イルガノックス1010)、チキソ性付与剤(ディスパロン#6500)を表3に記載の質量部混合分散したものに、予め加熱乾燥により水分を除去した充填剤(ネオライトSP-T、ホワイトンSB)を表3に記載の質量部添加して混合し、さらに高分子可塑剤(K1)および脱水剤(VTMS)を表3に記載の質量部添加して混合した。さらに接着性付与剤(N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)、硬化触媒(DBTDA A)を表3に記載の質量部添加して混合・\*

※脱泡した後、空気中の湿分の進入を遮ることのできるシーラント用カートリッジに充填して、硬化性組成物を得た。なお、表3において硬化性組成物の構成原料に略称を用いたものには\*および数字を付し、その詳細を表5に示した。

【0150】(実施例9~14、比較例3~4)表3に示す原料および組成(質量比)で、実施例8の製造方法と同様にして、実施例9~14および比較例3~4の硬化性組成物を作製した。

30 【0151】

【表3】

	配合 重合体	Pa	実施例							比較例	
			8	9	10	11	12	13	14	3	4
高分子可塑剤	Pb		100	—	—	100	—	—	100	—	—
	Pc		—	100	—	—	100	—	—	100	—
	P2		—	—	100	—	—	100	—	—	—
低分子可塑剤	K1		40	40	40	—	—	—	—	40	—
	K2		—	—	—	40	—	—	—	—	—
	K3		—	—	—	—	30	—	—	—	—
	K4		—	—	—	—	—	40	—	—	—
	K5 <sup>1</sup>		—	—	—	—	—	—	40	—	—
充填剤	DOP <sup>2</sup>		—	—	—	—	10	—	—	40	—
チキソ性付与剤	ネオライトSP-T <sup>4</sup>		75	75	75	75	75	75	75	75	75
	ホワイトンSB <sup>5</sup>		75	75	75	75	75	75	75	75	75
接着性付与剤	テイスパロン#6500 <sup>23</sup>		3	3	3	3	3	3	3	3	3
脱水剤	シラン化合物 <sup>24</sup>		1	1	1	2	—	—	1	1	1
	シラン化合物 <sup>25</sup>		—	—	—	—	2	2	—	—	—
	シラン化合物 <sup>26</sup>		1	1	1	—	1	1	1	1	1
老化防止剤	VTMS <sup>27</sup>		3	3	3	—	3	—	3	3	3
	TES <sup>28</sup>		—	—	—	3	—	3	—	—	—
硬化触媒	アテカスタフ'LA62 <sup>17</sup>		1	1	1	0.5	—	1	1	1	1
	アテカスタフ'LA67 <sup>18</sup>		—	—	—	0.5	1	—	—	—	—
	チヌビン327 <sup>19</sup>		1	1	1	1	1	1	1	1	1
	イルガノックス1010 <sup>20</sup>		1	1	1	1	1	1	1	1	1
	DBTDAA <sup>29</sup>		1	1	1	—	—	—	1	1	1
	DBTO/AA <sup>30</sup>		—	—	—	1	—	1	—	—	—
	DBTDL <sup>31</sup>		—	—	—	—	1	—	—	—	—

【0152】実施例8～14、比較例3～4で得られた組成物をカートリッジガンを用いてカートリッジから押し出して、厚さ5mmとなるように1mm厚のアルミニウム板上に塗布し、20℃で65%の湿度下に7日間養生して、前記アルミニウム板上で厚さ5mmの硬化物を形成させ、これを試験体とした。この試験体を、スガ試験機株式会社製サンシャインスーパー長ライフウェザーメーターにて曝露試験を行い、500時間後、1000時間後及び1500時間後の試験体の表面状態を観察した。なお、評価は、○：クラックが認められない、△：若干薄いクラックが認められる、×：はっきりとしたクラックが認められる、とした。

【0153】次に、実施例8～14、比較例3～4で得られた組成物を、厚さ0.2mmとなるように1mm厚のアルミニウム板上に塗布し、20℃で65%の湿度下に7日間養生して、前記アルミニウム板上で厚さ0.2mmの硬化物を形成させ、これを試験体とした。この試験体を、スガ試験機株式会社製サンシャインスーパー長ライフウェザーメーターにて曝露試験を行い、500時間後及び1000時間後の試験体の表面状態を観察\*

\*した。なお、評価は、○：白化が認められない、△：若干白化（色あせ）が認められる、×：白化（色あせ）がはっきりと認められる、とした。

【0154】また、実施例8～14の硬化性組成物をカートリッジガンを用いてカートリッジから押し出す時の作業性の状態を3段階で評価した（作業性2）。なお、評価は、A：軽い力で押し出し可能、B：押し出しに若干の力を要する、C：押し出しにかなりの力を要する、とした。

40 【0155】上記試験の結果を以下の表4にまとめて示す。表4に示す結果から明らかのように、実施例8～14で得られた硬化性組成物の硬化物は、膜厚が厚い場合（膜厚：5mm）、曝露時間が1000時間を経過した時点は全くクラックが認められず、1500時間を経過した時点で若干薄いクラックが認められたのみであり、長期間に亘る良好な耐候性を示した。一方、比較例3～4で得られた硬化性組成物の硬化物は同様の膜厚において、曝露時間500～1000時間の間でクラックが発生した。

【0156】実施例8～14で得られた硬化性組成物の

39

硬化物は、膜厚が薄い場合（膜厚：0.2mm）、曝露時間が1000時間経過した時点では全く白化が認められず、1500時間経過した時点で白化（色あせ）が認められた。一方、比較例3～4で得られた硬化性組成物の硬化物は同様の膜厚において、曝露時間500～1000時間の間に白化が発生した。

\* 【表4】

	試験の結果	実施例							比較例	
		8	9	10	11	12	13	14	3	4
耐候性(5mm厚)	500時間	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	1000時間	○	○	○	○	○	○	○	×	×
	1500時間	△	△	△	△	△	△	△	×	×
耐候性(0.2mm厚)	500時間	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	1000時間	○	○	○	○	○	○	○	×	×
作業性2		A	A	A	A	A	B	A	—	—

【0159】

※※【表5】

番号	化学種
* 1	L-3000(東京ケ谷化学製 分子量約3000のポリテトラメチレンゴリコール 25°Cにおける粘度: 4.5 Pa·s)
* 2	フタル酸ジ2-エチルヘキシル
* 3	4, 5-エボキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)
* 4	テフロン酸カルシウム(竹原化学工業社製)
* 5	テフロン酸カルシウム(白石カルシウム工業社製)
* 6	Q-CEL 520(The PQ corporation)
* 7	ユーカーフェノリックマイクロバルーンズ BJO-0930(ユニオンカーバイド社製)
* 8	マツモトマイクロスフェア-MFL-100CA(松本油脂製業社製)
* 9	EXPANCEL 461DE(日本フライ特社製)
* 10	水添ひまし油(楠本化成社製)
* 11	トリメチロールプロパンのトリメチルシリルエーテル
* 12	2-エチルヘキシルオキシトリメチルシラン
* 13	フェニルオキシトリメチルシラン
* 14	ヘキサメチルジシラザン
* 15	トリメチロールプロパントリスアクリレート(東亞合成化学工業社製)
* 16	ビスフェノールA型エボキシ樹脂(油化シェルエボキシ社製)
* 17	ヒンダードアミン系光安定剤(旭電化工業社製)
* 18	ヒンダードアミン系光安定剤(旭電化工業社製)
* 19	ベンゾトリアソール系光安定剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
* 20	ヒンダードフェノール系酸化防止剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
* 21	2-エチルヘキサン酸スズ/ラウリルアミン=3/1の混合・反応物
* 22	カオリン(土屋カオリン社製)
* 23	脂肪酸アミド(楠本化成社製)
* 24	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン
* 25	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン
* 26	アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン
* 27	ビニルトリメトキシシラン
* 28	テトラエトキシシラン
* 29	ジブチルスズビスアセチルアセトナート
* 30	ジブチルスズオキシドと酢酸との反応物
* 31	ジブチルスズジラウレート

【0160】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、硬化物が厚膜、薄膜のいずれであっても、クラックや白

★化等の発生を長期間に亘ってより確実に防止することが可能な硬化性組成物を提供することが可能になる。

★50

フロントページの続き

(72)発明者 渡部 崇  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

(72)発明者 北川 郁子  
東京都中央区八重洲2丁目8番8号 大星  
八重洲ビル 旭硝子ウレタン株式会社内

F ターム(参考) 4J002 AC06Y AC07Y AC09Y BB17Y  
BC03Y BC09Y BG04X BG05X  
BG06X BL01Y CF01Y CF03Y  
CH01Y CH05W FD010 FD020  
FD070 FD150 FD200 FD340  
GJ01 GJ02

**DERWENT-ACC-NO:** 2002-551380

**DERWENT-WEEK:** 200259

*COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Curable composition useful as sealant, adhesive, covering material, comprises hydrolyzable silyl group-containing oxyalkylene polymer, alkyl (meth)acrylate (co) polymer and polymer plasticizer

**INVENTOR:** KITAGAWA I; TSURUOKA K ; WATABE T

**PATENT-ASSIGNEE:** ASAHI GLASS CO LTD[ASAG] , ASAHI GLASS URETAN KK[ASAG]

**PRIORITY-DATA:** 2000JP-256107 (August 25, 2000)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 2002069288 A	March 8, 2002	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP2002069288A	N/A	2000JP-256107	August 25, 2000

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC</b>	<b>DATE</b>
-------------	------------	-------------

CIPP	C08L71/02 20060101
CIPS	C08L101/00 20060101
CIPS	C08L33/06 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 2002069288 A

**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - A curable resin composition (I) comprising: (A) oxyalkylene polymer terminated by hydrolyzable silyl group; (B) alkyl (meth)acrylate (co)polymer and; (C) polymer plasticizer having molecular weight 1,000 or more is new.

DESCRIPTION - (A) has formula (1) as terminal silyl group.

R1 = optionally substituted mono-valent organic residue;

X = OH, hydrolyzable group;

a = 1, 2, 3.

USE - (I) is useful as sealant, adhesive, covering material.

ADVANTAGE - (I) gives cured product having good resistance to deterioration such as crack and whitening.

**EQUIVALENT-ABSTRACTS:**

**POLYMERS**

Preferred Materials: (A) polyoxypropylene glycol terminated by trimethoxysilyl group or methyldimethoxysilyl group, (B) copolymer of alkyl (meth)acrylate terminated by the hydrolyzable silyl group same to that of (A), (C) one or more of oxyalkylene polymer, polyester, polybutadiene, polyisoprene or polystyrene etc with molecular weight

preferably 1,000-20,000. Preferred Composition: (I) is prepared by blending (A) 100 parts by weight, (B) optimally 1-1,000 parts by weight, (C) optimally 10-70 parts by weight and optional additive(s)(e.g. filler, curing accelerator, tackifier, antioxidant etc).

Materials (1)-(17)(parts by weight) were blended to obtain (I): (1) glycerol propylene oxide adduct terminated by methyldimethoxysilyl group(100), (2) glycerol propylene oxide adduct terminated by allyl groups(50), (3) filler(120), (4) calcium carbonate(20), (5) Q-CEL 520 (RTM)(3), (6) Dispalon305(RTM)(3), (7) 2-ethylhexyloxytrimethylsilane(1.3), (8) tung oil(3), (9) Aronix M309 (RTM)(3), (10) Epikote 828(RTM)(5), (11) Adekastab LA62(RTM)(1), (12) Tinuvin 327(RTM)(1), (13) Irganox1010(RTM)(1), (14) ST/LA (RTM)(3), (15) dioctyl phthalate(7), (16)Whiten SB(RTM)(20), (17) ASP-170(RTM)(5).

**TITLE-TERMS:** CURE COMPOSITION USEFUL SEAL ADHESIVE COVER MATERIAL COMPRISE HYDROLYSIS SILYL GROUP CONTAIN OXYALKYLENE POLYMER ALKYL METHO ACRYLATE CO PLATINISED

**DERWENT-CLASS:** A18 A25 A81 G03

**CPI-CODES:** A04-F06E6; A08-P; A10-E22A; A12-A05B1; A12-R08; G03-B02D; G03-B04;

**ENHANCED-POLYMER-INDEXING:** Polymer Index [1.1] 018 ; M9999 M2153\*R; M9999 M2777; M9999 M2073; P0975\*R P0964 F34 D01 D10;

Polymer Index [1.2] 018 ; G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D83 F47 R00370 238; M9999 M2153\*R; M9999 M2777; M9999 M2073; P8015 P0975 P0964 D01 D10 D11 D50 D83 F34; H0000; P0055; M9999 M2200; M9999 M2813;

Polymer Index [1.3] 018 ; ND01; ND04; K9449; K9745\*R; Q9999 Q6644\*R; Q9999 Q9007; Q9999 Q7114\*R; B9999 B3849\*R B3838 B3747; B9999 B4988\*R B4977 B4740;

Polymer Index [1.4] 018 ; Si 4A; H0157;

Polymer Index [1.5] 018 ; G1070 G0997 D01 D11 D10 D50 D83 F29 F26 R00113 490; H0226;

Polymer Index [1.6] 018 ; G3123 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D76 D94 F41 F90 E00 E19 R00981

8520; G3123 D01 D11 D10  
D19 D18 D31 D50 D63 D76  
D94 F41 F90 E00 E19  
R00982 129431; A999 A384;  
A999 A771;

Polymer Index [1.7] 018 ; D01  
D11 D10 D19 D18 D34 D50  
D63 D76 D95 F33 F30 F41  
F91 R05344 129698; A999  
A497 A486;

Polymer Index [1.8] 018 ; D00  
F44 C\* 4A O\* 6A Ca 2A  
R01278 89827; A999 A237;

Polymer Index [1.9] 018 ;  
A999 A146;

Polymer Index [1.10] 018 ;  
A999 A680;

Polymer Index [1.11] 018 ;  
D01 D11 D10 D50 D91 F86  
F87; A999 A033; A999  
A157\*R;

Polymer Index [1.12] 018 ;  
A999 A793;

Polymer Index [2.1] 018 ;  
G0340\*R G0339 G0260  
G0022 D01 D12 D10 D26  
D51 D53 D58 D63 F41 F89  
G0384\*R D11; M9999  
M2153\*R; M9999 M2777;  
M9999 M2073; H0000;

H0011\*R; P0088;

Polymer Index [2.2] 018 ;  
ND01; ND04; K9449;  
K9745\*R; Q9999 Q6644\*R;  
Q9999 Q9007; Q9999  
Q7114\*R; B9999 B3849\*R  
B3838 B3747; B9999  
B4988\*R B4977 B4740;

Polymer Index [2.3] 018 ; Si  
4A; H0157;

Polymer Index [2.4] 018 ;  
G3123 D01 D11 D10 D19  
D18 D31 D50 D63 D76 D94  
F41 F90 E00 E19 R00981  
8520; G3123 D01 D11 D10  
D19 D18 D31 D50 D63 D76  
D94 F41 F90 E00 E19  
R00982 129431; A999 A384;  
A999 A771;

Polymer Index [2.5] 018 ; D01  
D11 D10 D19 D18 D34 D50  
D63 D76 D95 F33 F30 F41  
F91 R05344 129698; A999  
A497 A486;

Polymer Index [2.6] 018 ; D00  
F44 C\* 4A O\* 6A Ca 2A  
R01278 89827; A999 A237;

Polymer Index [2.7] 018 ;  
A999 A146;

Polymer Index [2.8] 018 ;

A999 A680;

Polymer Index [2.9] 018 ; D01  
D11 D10 D50 D91 F86 F87;  
A999 A033; A999 A157\*R;

Polymer Index [2.10] 018 ;  
A999 A793;

Polymer Index [3.1] 018 ;  
P0975\*R P0964 F34 D01  
D10; A999 A782; A999 A384;

Polymer Index [3.2] 018 ;  
G0828 G0817 D01 D02 D12  
D10 D51 D54 D56 D58 D84  
R00806 129411; G0828  
G0817 D01 D02 D12 D10  
D51 D54 D56 D58 D85  
R00429 483; H0000; A999  
A782; A999 A384; P0328;  
P0339;

Polymer Index [3.3] 018 ;  
G0102 G0022 D01 D02 D12  
D10 D19 D18 D31 D51 D53  
D58 D76 D88 R00708 368;  
H0000; A999 A782; A999  
A384; P1741; P1752;

Polymer Index [3.4] 018 ;  
A999 A782; A999 A384;  
P0839\*R F41 D01 D63;

Polymer Index [3.5] 018 ;  
B9999 B5094 B4977 B4740;

Polymer Index [4.1] 018 ;  
G1570\*R G1558 D01 D11  
D10 D23 D22 D31 D42 D50  
D69 D73 D83 F47 7A; G1161  
G1150 G1149 G1092 D01  
D11 D10 D19 D18 D32 D50  
D76 D93 F32 F30 R00470  
9523; A999 A782; A999  
A793; H0022 H0011;  
P1898\*R P0464 D01 D10  
D11 D18 D19 D22 D42 D76  
F34 F47; P0475;

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 2002-156275